

(12)公表特許公報(A)

(11)【公表番号】特表2003-504294(P2003-504294A)

(43)【公表日】平成15年2月4日(2003. 2. 4)

(51)【国際特許分類第7版】

C04B 24/32

24/26

24/42

28/02

C08G 65/333

65/335

65/336

// C04B103:40

【F I】

C04B 24/32 Z

24/26 Z

24/42 Z

28/02

C08G 65/333

65/335

65/336

C04B103:40

【審査請求】未請求【予備審査請求】有【全頁数】46

(21)【出願番号】特願2001-509397(P2001-509397)

(86)(22)【出願日】平成12年7月4日(2000. 7. 4)

(85)【翻訳文提出日】平成14年1月9日(2002. 1. 9)

(86)【国際出願番号】PCT/EP00/06356

(87)【国際公開番号】WO01/004185

(87)【国際公開日】平成13年1月18日(2001. 1. 18)

(31)【優先権主張番号】09/350, 394

(32)【優先日】平成11年7月9日(1999. 7. 9)

(33)【優先権主張国】米国(US)

(81)【指定国】EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, JP, SG

(71)【出願人】

【氏名又は名称】エムビーティー ホールディング アーゲー

【住所又は居所】スイス連邦 CH-8048 チューリッヒ、ヴルカンシュトラッセ 110

(72)【発明者】

【氏名】ブラウアー, リン・イー

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44139、ソロン、クリークサイドトレイル 6390

(72)【発明者】

【氏名】ダンコ, フランク

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44056、マケドニア、パーク レッジドライブ 1199

(72)【発明者】

【氏名】ルー, ランハイ

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44224、ストウ、カムデンドライブ 5329

(72)【発明者】

【氏名】パッカーワース, レイナー

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44118、クリーブランド ハイ츠、エッジヒル ロード 3000

(72)【発明者】

【氏名】ピケット, ジョン

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44146、ベッドフォード、オークヒル ロード 7456

(72)【発明者】

【氏名】ポールシュ、ミヒャエル

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44106、クリーブランド ハイツ、レノックス ロード #9

(72)【発明者】

【氏名】シェンディー、サミー

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44221、キュヤホガ フォールズ、ベイリー ロード 3285

(72)【発明者】

【氏名】ヴィッカーズ、トーマス・エム、ジュニア

【住所又は居所】アメリカ合衆国 オハイオ州44060、コンコード タウンシップ、ウェザーズフィールドドライブ 10140

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】葛和 清司

【テーマコード(参考)】

4G012

4J005

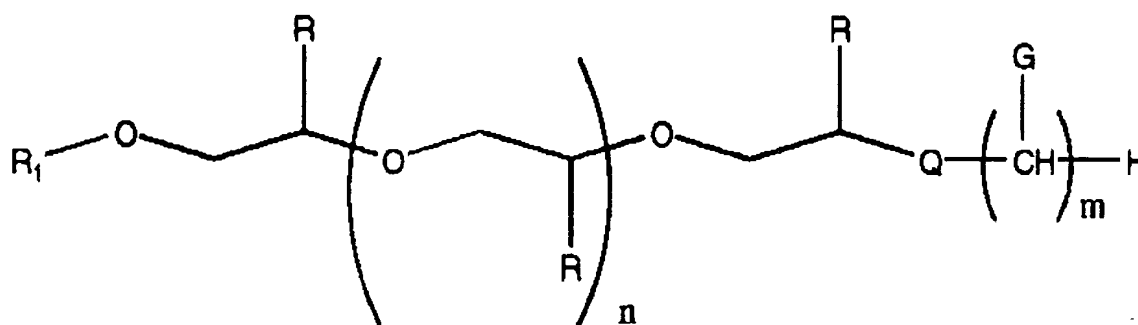
【Fターム(参考)】

4G012 PA04 PB15 PB16 PB19 PB20 PB22 PB36 PB39 PB41 PC03

4J005 AA11 AA12 AA13 AA14 BD05 BD06 BD07 BD08

(54)【発明の名称】オリゴマー分散剤

(57)【要約】セメントおよびオリゴマー分散剤を含むセメント処方物が提供される。



分散剤は2又は3部分の反応生成物である。第1の部分(A)は、粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、1または2以上のA部分が一緒になって分散される粒子への分散剤の付着を与える少なくとも2つの残基を含有する。第2の必要な部分(C)は、分散能を与える直鎖又は分枝した水溶性の非イオン性ポリマーである。第3の部分(B)は、存在すれば、第1と第2の部分とを結合するために第1と第2の部分の間に配置される非ポリマー部分である。セメントを含むセメント処方物を水に分散するための方法であって、該セメント処方物中に上記オリゴマー分散剤を供給することを含む前記方法が提供される。少なくとも1つのA部分がブロックされているオリゴマー分散剤といずれかのセメント分散剤との組み合わせがまた、セメント処方物およびそのようなセメント処方物を製造する方法において提供される。

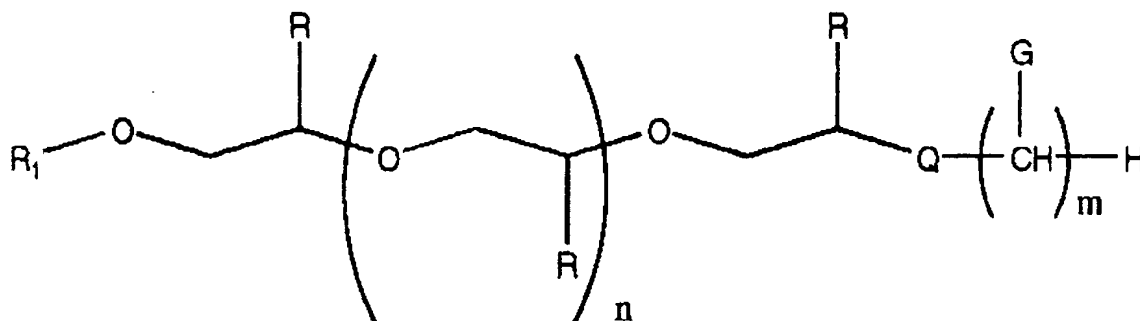
【特許請求の範囲】【請求項1】セメントと、成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物を含む分散剤とを含むセメント処方物であって、各成分Aが独立して、セメント粒子に吸着することのできる非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み、成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和

炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、脂環式炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され; および成分Cは、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖状又は分枝状の水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾールおよびそれらの混合物からなるグループから選択され; もしA部分が、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイトの残基を含んでいれば、分散剤はさらに、以下の少なくとも1つによって特徴付けられ、即ち A) 分散剤は、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ 、(iv) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ 、(v) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し; B) いかなるA部分についても、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイト、又はそれらの塩からなるグループから選択される1以上の残基があつて; C) 分散剤が、B部分およびA部分がアルキリデンアミン結合で互いに結合していないとして、 $(A_x)_y-B-(C)_z$ の構造を有し; D) C部分は、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される; 式中、xは1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、yは1から3の整数であり且つA部分の独立した鎖の数を表わし、およびzは1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす、である前記処方物。【請求項2】分散剤が、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ 、(iv) $(A_x)_y-B-(C)_z$ (v) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ (vi) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し、式中、xは1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、yは1から3の整数であり且つA部分の数を表わし、およびzは1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす、請求項1に記載のセメント処方物。【請求項3】C部分が、500から100,000の平均分子量を有する、請求項1に記載のセメント処方物。【請求項4】セメントと、成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物を含むブロックされたオリゴマー分散剤とを含むセメント処方物であつて; 各成分Aが独立して、脱ブロック後にセメント粒子に吸着するブロックされた非ポリマー機能部分であり、且つアルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み; 成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され; 成分Cは、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖状又は分枝状の水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾールおよびそれらの混合物からなるグループから選択され; およびブロックされたオリゴマー分散剤が、セメント処方物中にオリゴマー分散剤、セメント分散剤、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2の分散剤と組み合わせて存在し; オリゴマー分散剤が、成分A1、任意に成分B1および成分C1の反応生成物を含み; 各成分A1が独立して、セメント粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み; 成分B1が任意の部分であり、もし存在すれば、各成分B1は独立して成分A1部分と成分C1部分の間に配置される非ポリマー部分であり、直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、脂環式炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2の成分から誘導され; 成分C1が、セメント粒子に実質的に非吸着性の直鎖又は分枝した水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分で

あり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンジイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、である前記処方物。【請求項5】ブロックされたオリゴマー分散剤が、セメントの0.005から2重量%の量で存在する、請求項4に記載のセメント処方物。【請求項6】第2の分散剤に対するブロックされたオリゴマー分散剤の比が、1:10から5:1である、請求項4に記載のセメント処方物。【請求項7】セメントを含むセメント処方物を水中に分散する方法であって、該セメント処方物中に請求項1に記載のセメント分散剤を供給し、且つ該セメント処方物を混合することを含む前記方法。【請求項8】水硬性セメントを含むセメント処方物を水に分散する方法であって、該セメント処方物中に成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物を含むブロックされたオリゴマー分散剤を供給することを含み、各成分Aが独立して、セメント粒子に吸着するブロックされた非ポリマー機能部分であり、且つアルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み、成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、脂環式炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され、成分Cは、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖状又は分枝状の水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンジイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択され、およびブロックされたオリゴマー分散剤が、セメント処方物中にオリゴマー分散剤、セメント分散剤、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2の分散剤と組み合わせて存在し、オリゴマー分散剤が、成分A1、任意に成分B1および成分C1の反応生成物を含み、各成分A1が独立して、セメント粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み、成分B1が任意の部分であり、もし存在すれば、各成分B1は独立して、成分A1部分と成分C1部分の間に配置される非ポリマー部分であり、直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、脂環式炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2の成分から誘導され、成分C1が、セメント粒子に実質的に非吸着性の直鎖又は分枝した水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、ポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンジイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、である前記方法。【請求項9】セメント分散剤が、ベータナフタレンスルホネート、リグノスルホネート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリカルボキシレート、ポリアスパルテート、およびそれらの混合物からなるグループから選択される、請求項8に記載の方法。【請求項10】成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物を含む分子であって、各成分Aが、独立してセメント粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み、成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される

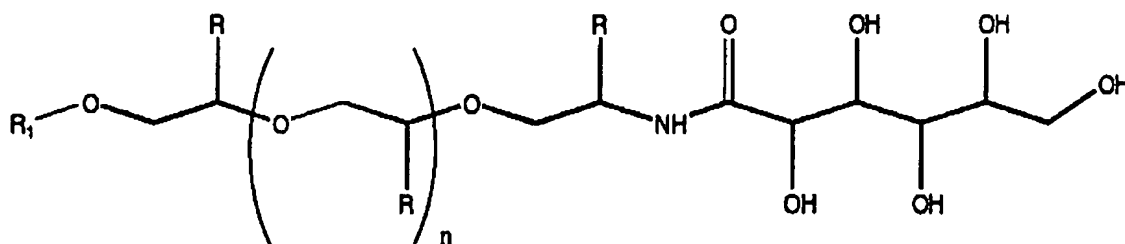
非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され; および 成分C は、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖又は分枝の水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾールおよびそれらの混合物からなるグループから選択され; もしA成分が、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイトの残基を含んでいれば、分子はさらに、以下の少なくとも1つによって特徴付けられ、即ち A) 分子は、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ (iv) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ 、(v) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し; B) いかなるA部分についても、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイト、又はそれらの塩からなるグループから選択される1以上の残基があつて; C) 分子が、B部分およびA部分がアルキリデンアミン結合で互いに結合していないとして、 $(A_x)_y-B-(C)_z$ の構造を有し; D) C部分は、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される; 式中、xは1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、yは1から3の整数であり且つA部分の独立した鎖の数を表わし、およびzは1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす、である前記分子。【請求項11】 分子が、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ 、(iv) $(A_x)_y-B-(C)_z$ (v) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ (vi) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し、式中、xは1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、yは1から3の整数であり且つA部分の数を表わし、およびzは1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす、請求項10に記載の分子。【請求項12】 分子が、以下の構造の1つによって表わされ;

【化1】



式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり Q は、カルボン酸エステル又はアミドの少なくとも1つであり Gは、-OH、-COOH、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイトの少なくとも1つであり n=10～500 m=5～7

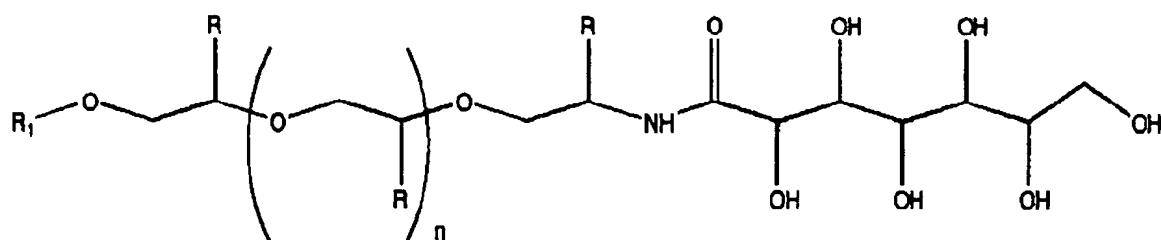
【化2】



式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり

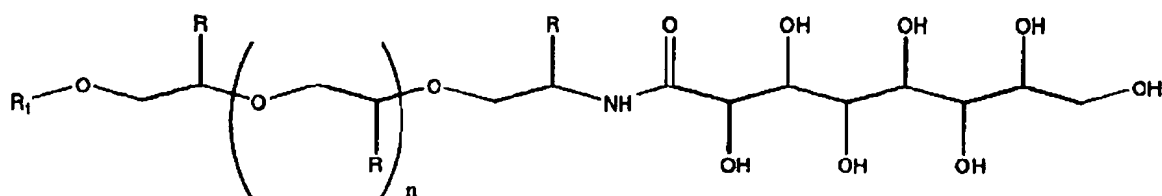
1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり $n=10\sim500$

【化3】



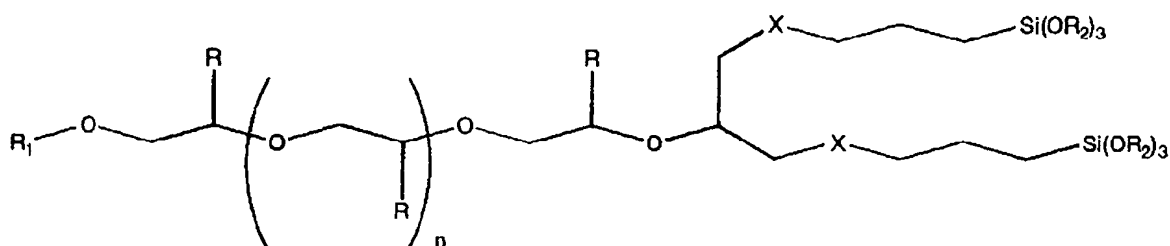
式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり $n=10\sim500$

【化4】



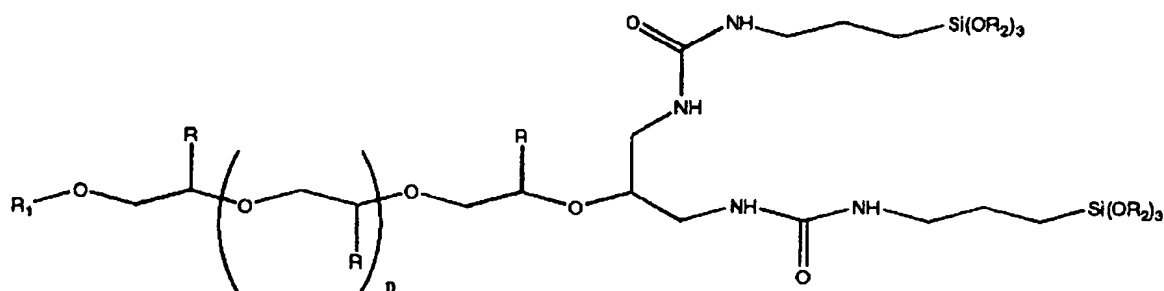
式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり $n=10\sim500$

【化5】



式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり 各Xは独立して、尿素、カルボン酸エステル又はアミドの少なくとも1つであり R2は、C1からC6アルキルであり $n=10\sim500$; および

【化6】



式中、R1は、H、C1～C18アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり R2は、C1からC6アルキルであり n=10～500、である請求項10に記載の分子。

【発明の詳細な説明】

【0001】**発明の分野** 本発明はオリゴマー分散剤に関する。より詳しくは、本発明は、セメント粒子のオリゴマー分散剤に関する。具体的には、本発明は、分散されるべき粒子に吸着する部分、分散能を提供する部分、および他の部分との結合を提供する他の部分間に配置される任意の部分の反応生成物に関する。

【0002】**発明の背景** セメント混合物は、水硬性セメント結合剤を含むペースト、モルタルおよびコンクリート組成物を言う。ペーストは、水硬性セメント結合剤それだけ、又はフライアッシュ、シリカフューム又は高炉スラグ等のポゾランと組み合わせて、および水からなる混合物と定義される。モルタルは加えて、細骨材を含むペーストと定義される。コンクリートは加えて、粗骨材を含む。これらの組成物は更に、凝結遅延剤、凝結促進剤、消泡剤、空気連行剤又は空気吐き出し剤、腐食阻止剤、減水剤、顔料、および本発明によって得られる好都合な結果に悪影響を与えない他の混和剤を含んでもよい。

【0003】分散剤は、セメント凝塊をこわし、そして水を遊離させることにより、セメントスラリーの流動特性を改善する物質であり、従ってより低い粘度のスラリーを与え、且つ所望の流動条件をより低いポンプ圧で得られるようにする(参照、例えば、V.S. Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook; Properties, Science, and Technology, Noyes, Publications (Second Edition, 1995)。

【0004】分散剤は、セメント混合物を分散するため建設業において使用されてきた。スルホン化メラミンホルムアルデヒド縮合物(SMF)、スルホン化ナフタレンホルムアルデヒド縮合物(BNS)およびリグノスルホネート等の分散剤が、分散剤として通常使用される。しかし、所望のレベルのコンクリートワーカビリティ又は減水を達成するためには、そのような化合物を望ましい以上多量に加える必要がある。加えて、これらの材料は、ASTM C494で定義される全範囲(タイプAからタイプF)の減水能を達成しない。例えば、リグノスルホネートは、低範囲から中範囲(5～12%)の減水を達成するのみである。

【0005】分散剤は、高強度且つ高耐性のコンクリートの必要な成分である。高性能コンクリートにおいて少量の水の使用を要求するため、分散剤の高用量は、作業性のよいコンクリートを得るには時には必要である。高いBNSのレベルが、凝結の望ましくない遅延へと導き得ることになり、時間を通しての要求されるワーカビリティの保持を提供できない。

【0006】セメント又はコンクリート分散剤として、リグノスルホネート、BNSおよびSMF等の伝統的な材料よりも数倍効率的な材料を提供することが望ましい。効率を改善することは、所望のレベルのコンクリートワーカビリティ又は減水を達成するために必要とされる材料の量を減少する。現在使用される分散剤であるリグノスルホネート、BNSおよびSMFについては、通常の凝結特性を保ちながらスランプ保持を改善することがまた望ましい。全範囲(タイプAからタイプF)の減水能を有する分散剤を提供することもまた望ましい特徴である。

【0007】従来技術の1つの改善は、ポリカルボキシレート分散剤の導入であった。ポリカルボキシレート分散剤は、ペンダント部分を有する炭素鎖骨格のようなポリマー骨格の構造を有する。ペンダント部分は分子の分散能を与える。例えば、ポリアクリル酸は骨格についたカルボン酸基を有する。加えて、ポリオキシアルキレン等の側鎖部分が、分散能をさらに与えるカルボン酸基にくっついてよい。これらの分散剤は、分散される粒子をとりまいて働き、次いで各ポリマー鎖間の反発力が粒子を離し、分散をより流動的に保つ。

【0008】分散剤が分散される粒子に吸着するセメント粒子を分散するためのオリゴマー分散剤を提供することが本発明の目的である。

【0009】**発明の要約** 本発明は、水硬性セメントと、成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物を含む分散剤とを含むセメント処方物を提供するものであって、各成分Aが独立して、セメント粒子に吸着することのできる非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート(boronates)、ボロキシシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のハウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み、

【0010】成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水

素、脂環式炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され；
および成分Cは、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖又は分枝の水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾールおよびそれらの混合物からなるグループから選択され；

【0011】もしA成分が、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイトの残基を含んでいれば、分子はさらに、以下の少なくとも1つによって特徴づけられ、即ち A) 分子は、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ 、(iv) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ 、(v) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し；B) いくつものA部分についても、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイト、又はそれらの塩からなるグループから選択される1以上の残基があって；C) 分子が、B部分およびA部分がアルキリデンアミン結合で互いに結合していないとして、 $(A_x)_y-B-(C)_z$ の構造を有し；D) C部分は、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される；式中、xは1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、yは1から3の整数であり且つA部分の独立した鎖の数を表わし、およびzは1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす、である前記処方物を提供する。

【0012】本発明はさらに、水硬性セメントを含むセメント処方物を水中に分散する方法を提供するものであって、該セメント処方物中に上記分散剤を供給し、該セメント処方物を混合することを含む、前記方法を提供する。

【0013】発明の詳細な説明 本発明のオリゴマーセメント分散剤は、従来技術の分散剤のようにポリマー骨格にペンダント基を有していない。むしろ、オリゴマーセメント分散剤は、絶対分子量の吸着部分に付けられた1以上の残基によって分散されるように粒子に吸着する部分を有する。吸着部分は分散される粒子に分散剤を保つ“アンカー(anchor)”として働く。

【0014】本発明の1つの態様は、セメント粒子を水中に分散するために適応した物質の組成物であって、成分A、任意に成分Bおよび成分Cの反応生成物を含む組成物である。

【0015】各成分Aは独立して、粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、炭水化物の誘導体、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される成分から誘導される少なくとも1つの残基を含む。炭水化物の誘導体は、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステルおよび糖の硫酸エステルを含むが、それらに限定されない。

【0016】部分Aの塩は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、アンモニア、アミン、およびそれらの混合物からなるグループから選択される。術語のアミンは、1級、2級および3級アミンを含むことを意味し、トリエタノールアミン又はモリホリン等の置換アミンを含むが、それらに限定されない。

【0017】A部分の要求を満たす分子は、糖、糖酸、糖酸のラクトン、糖アルコール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、アルキルホスファート、置換アルキルホスファート、アルキルホスホネート、置換アルキルホスホネート、アルキルホスフィネート、置換アルキルホスフィネート、アリールボロン酸、アリールボロン酸のエステル、アリールジオキサボロラン、トリアリールボロキシ、トリアルコキシボロキシ、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ヒドロキシカルボン酸、非ポリマーポリカルボン酸、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。上記分子のアルキル基は一般的に、C1からC6の基であり、上記分子のアリール基は一般的に、C6からC10の基であり、および上記分子のアシル基は一般的に、C1からC6の基である。置換アルキルはヒドロキシアルキル又はカルボキシアルキルであってもよい。

【0018】A部分を構築するために使用される分子の例は、2-カルボキシルエチルホスホン酸、スルホコハク酸、クエン酸、2-ホスホノー-1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、グルクロン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、グルコン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、メリト酸、サッカリン酸、ムチン酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、グルコヘプトン酸、グルコヘプトン酸ラクトン、ラクトビオン

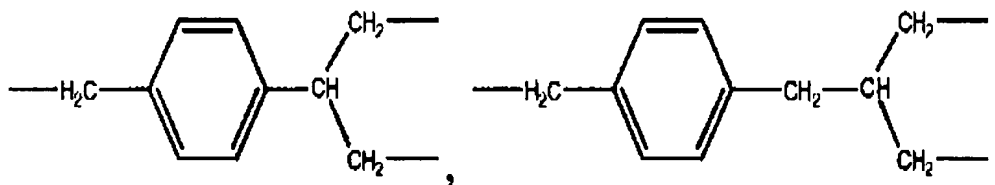
酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2-(4'カルボキシフェニル)-1, 3, 2-ジオキサボロラン、トリフェニルボロキシン、4-カルボキシフェニルボロン酸、4-ホルミルフェニルボロン酸、2-(4'-ホルミルフェニル)-1, 3, 2-ジオキサボロラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアナート、3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアナート、グルコオクタノ- γ -ラクトン、グルコース、ロイクロース、ジアミノプロパン-N, N, N', N'-テトラ酢酸、アコニッ酸、イソクエン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ニトリロトリ酢酸、トリカルバリル酸、N-(ホスホノメチル)イミノジ酢酸、3-[[[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アミノ]-1-プロパンスルホン酸、2-[[[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アミノ]-1-エタンスルホン酸、3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、3-[N-トリスヒドロキシメチルメチルアミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、N-トリス[ヒドロキシメチル]メチル-4-アミノブタンスルホン酸、3-アミノアジピン酸、アスパラギン酸、 α -グルタミン酸、 β -グルタミン酸、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン-N, N, N', N'-テトラ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸、グルコサミン、ガラクトサミン、マンノサミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、 γ -カルボキシグルタミン酸、グルカミン、グルコサミン酸、 β -カルボキシアスパラギン酸、 α -ヒドロキシメチルアスパラギン酸、トリシン、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、6-ホスホグルコン酸、ソルビトール、マンノース、マンニトール、マンノン酸、マンヌロン酸、ガラクトース、ガラクトール、ガラクター酸、ガラクトuron酸、フルクトース、シュクロース、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。

【0019】各A部分は1または2以上の官能基を有する。A部分が1つの官能基を有するとき、2または3以上のA部分が、オリゴマー分散剤中に複数の官能基を提供するように結合される。A部分が多官能性を有するとき、1より多いA部分を使用しなければならないという要求はない。残基の例は、ヒドロキシル、カルボキシレート、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ボレート、ボロネート、ボロキシン、ジオキサボロラン、アミン、4級アンモニウム、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。官能基は、セメント粒子に付着することによって分散されるセメント粒子に付着する。A部分に存在する官能基が多ければ多い程、A部分はセメント粒子により強く固着することができる。

【0020】成分Bは任意の部分であり、もし存在すれば、各Bは独立して、A部分とC部分の間に配置される非ポリマー部分であり、C1からC6の直鎖飽和炭化水素、C1からC6の直鎖不飽和炭化水素、C1からC6の分枝飽和炭化水素、C1からC6の分枝不飽和炭化水素、C6からC10のアリーレン、窒素含有化合物、およびそれらの混合物からなる基から選択される第2の成分から誘導される。窒素含有化合物は、なんらかのアミンを含むが、それらに限定されない。

【0021】B部分の例は、メチレン、エチレン、n-プロピレン、n-ブチレン、n-ペンチレン、n-ヘキシレン、イソブチレン、ネオペンチレン、プロペニレン、イソブテニレン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、又はペンタエチレンヘキサミン、フェニレン、

【化7】



等の置換アリーレン、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。

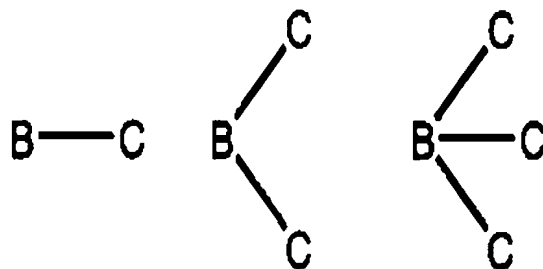
【0022】各C成分は、セメント粒子に実質的に非吸着性の直鎖又は分枝した水溶性の非イオン性ポリマーである少なくとも1つの部分であり、好ましくはポリ(オキシアリキレングリコール)、ポリ(オキシアリキレンアミン)、ポリ(オキシアリキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアリキレングリコール)、モノアリーールオキシポリ(オキシアリキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアリキレングリコール)、モノアリーールオキシポリ(オキシアリキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される。

【0023】C部分は、500から100, 000の数平均分子量を有する。好ましくは、C部分は、1, 000から50, 000の数平均分子量を有する。最も好ましくは、C部分は、1, 000から30, 000の数平均分子量を有する。

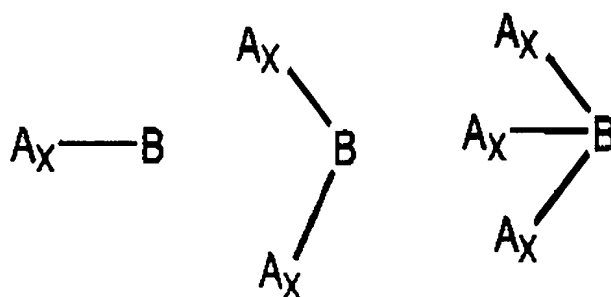
【0024】本発明のオリゴマー分散剤は、650から100, 000の数平均分子量を有する。好ましく

は分散剤は、1, 150から50, 000の数平均分子量を有する。最も好ましくは分散剤は、1, 150から30, 000の数平均分子量を有する。

【0025】さらに明確にすると、 A_x は好ましくは、 A 、 $A-A$ 又は $A-A-A$ の少なくとも1つであり； $B-(C)_z$ は好ましくは、
【化8】



の少なくとも1つであり；および $(A_x)_y-B$ は好ましくは、
【化9】



の少なくとも1つである。

【0026】別の態様において、物質の上記組成物を水硬性セメントを有するセメント処方物に入れる。オリゴマー分散剤は、混和剤単独又は現場における他の混和剤と組み合わせて加えてもよく、又現場に届ける前にセメント処方物に加えてもよい。

【0027】分散剤が効果的であるセメント処方物を含む水硬性セメントが、ポルトランドセメント、石工セメント、アルミナセメント、耐火セメント、マグネシアセメント、スルホアルミン酸カルシウムセメント、およびそれらの混合物からなるグループから選択される。

【0028】骨材を、細骨材を含むモルタルおよび粗骨材を含むコンクリートに提供するためセメント処方物に含めてもよい。細骨材は、シリカ砂等のNo. 4ふるい (ASTM C125およびASTM C33) を通る材料である。粗骨材は、シリカ、石英、砕丸大理石、ガラス球、花崗岩、石灰石、方解石、長石、沖積砂又は他の耐久性骨材、およびそれらの混合物等のNo. 4ふるい (ASTM C125およびASTM C33) に残る材料である。

【0029】さらに、セメント混和剤をセメント処方物に加えてもよい。加えることのできる混和剤は、凝結促進剤、凝結遅延剤、空気連行剤、空気吐き出し剤、気泡剤、消泡剤、腐食阻止剤、収縮低減剤、他の公知の分散剤、ボゾラン、顔料、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。

【0030】セメント処方物はさらに、水を含んでいてもよい。水はセメント乾燥重量の20から100%の量で存在できる。

【0031】本発明の分散剤は一般的に、セメント乾燥重量の0.005から2%の量でセメント処方物中に存在する。好ましくは、分散剤は0.01から1%の量で存在する。

【0032】土、焼成粘土、およびそれらの混合物からなるグループから選択される混和剤を、セメント処方物に含めることができる。土は細粒砂、シルト質土、および粘土を含むいずれの土でもよいが、それらに限定されない。混和剤はセメントの25%まで置き換えることができる。好ましくは、混和剤はセメントの20%まで置き換える。

【0033】本発明の他の態様において、水硬性セメントを含むセメント処方物を水中に分散する方法であって、該セメント処方物中に上記オリゴマーセメント分散剤を供給することを含む前記方法が提供される。

【0034】本発明の他の態様において、オリゴマー分散剤の少なくとも1つのA部分がブロックされているオリゴマー分散剤が、本発明の他のオリゴマー分散剤又は任意の他の適当なセメント分散

剤から選択される第2の分散剤と組み合わせ使用される。“ブロックされている”によって、A部分の残基は、その残基が遊離するまでセメントと相互作用しないことを意味する。残基が、セメント系のアルカリ環境下での加水分解によって時間を通して遊離され／脱ブロックされる。これが潜在的な分散性を提供する。

【0035】時間を通して遊離する効果は、長期のスランプ保持性に導く分散性の遅れとなる。ブロックされるA部分の残基は、トリアルコキシシラン、トリアシロキシシランおよびトリアリールオキシシランを含むが、それらに限定されない。好ましいブロックされた残基はトリアルコキシシランである。

【0036】ブロックされたオリゴマー分散剤は、セメント乾燥重量の0.005から2%の量でセメント処方物中に存在できる。好ましくは、ブロックされたオリゴマー分散剤は0.01から1%の量で存在する。好ましくは、他の分散剤に対するブロックされたオリゴマー分散剤の比は、1:10から5:1である。より好ましくは、比は、1:5から3:1である。

【0037】すべてのセメント分散剤によって、セメントの分散剤、減水剤又は可塑剤として機能するすべての化学薬品を含むことを意味する。例は、ベータナフタレンスルホネート、リグノスルホネート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリカルボキシレート、およびポリアスパラギン酸塩を含むが、それらに限定されない。

【0038】発明の具体的態様 本発明に記載のオリゴマー分散剤は、下記のように合成され、そして試験された。ここで使用される分子量は数平均分子量である。以下の試験が用いられた：スランプ(ASTM C143)、空気量(ASTM C231)、および凝結時間(ASTM C403)。骨材はASTM C33の規格に合致した。

【0039】合成例1 1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸 1. 1g(0.003mol)を脱イオン水5.5gに懸濁した。メキシポリオキシアルキレンアミン(Huntsman社製の分子量2000のJEFFAMINE(登録商標)M-2070(XTJ-508)) 6. 52gを均一溶液を得るように混合物にゆっくり加えた。4-メキシフェノール0.001gが、溶液を攪拌しながら加えられた。溶液を窒素ガス気流下60分で180°Cまで加熱した。反応混合物を室温まで冷やした。反応生成物をpH8. 4で固形分39.1%溶液を得よう水酸化ナトリウム水溶液に溶かした。

【0040】合成例2 2-カルボキシエチルホスホン酸0. 57g(3.7mmol)を水6gに溶かし、そしてメキシポリオキシアルキレンアミン(分子量3000のBASF製M3000)11. 11g(3.7mmol)を加えた。混合物を窒素下160°Cで4. 5時間加熱した。

【0041】合成例3 グルコン酸溶液(48.2%水溶液) 2. 44gを、50mlの丸底フラスコの中で脱イオン水2gと一緒にした。メキシポリオキシアルキレンアミン(Huntsman社製の分子量1000のJEFFAMINE(登録商標)M-1000(XTJ-506)) 6. 12gを攪拌しながら分けて加えた。4-メキシフェノール0.002gを加えた。溶液を窒素ガス気流下90分で160°Cまで加熱した。混合物を室温まで冷やした。反応混合物を中性pHで固形分40%溶液を得よう水に溶かした。

【0042】合成例4 テトラヒドロフラン(THF)20ml中の3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアナート4. 03g(16.3mmol)溶液を、氷浴で冷やされたフラスコ中のジエチレントリアミン0. 84g(8.15mmol)に加えた。混合物を0°Cで1時間、次いで室温で4時間攪拌した。溶媒を留去し、粘稠で無色の生成物を真空中で乾燥した。生成物0. 848g(1.42mmol)をTHF30mlに溶かした。メキシポリオキシエチレングリコール(HarcrosOrganics社の分子量2000のMPEG2000)およびトリホスゲンから製造されたメキシポリオキシエチレングリコールクロロホルメート2. 92g(1.42mmol)およびトリエチルアミン0. 2mlを溶液に加えた。混合物を室温で3時間攪拌した。物質をろ過し、溶媒を留去した。得られる淡黄色固体を真空中で乾燥した。

【0043】合成例5 メキシポリオキシアルキレンアミン(Huntsman社製の分子量3000のJEFFAMINE(登録商標)XTJ-234)) 131. 6g(アミン0.048当量)を、オーブンで乾燥した250ml丸底フラスコ中の α -D-グルコヘプトン酸- γ -ラクトン10g(0.048mol)と一緒にした。攪拌した混合物を乾燥窒素ガスパージ下で5. 5時間で110°Cまで加熱した。

【0044】例1 本発明の分散剤が製造され、従来技術の分散剤と比較された。A部分には、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸がこの例のすべてのサンプルに使用された。C部分には、メキシポリオキシアルキレンアミンが使用された。以下の材料がサンプルに使用された：サンプルA、Huntsman社製の分子量1000のJEFFAMINE(登録商標)M-1000(XTJ-506)；サンプルB、Huntsman社製の分子量2000のJEFFAMINE(登録商標)M-2070(XTJ-508)；サンプルC、Huntsman社製の分子量3000のJEFFAMINE(登録商標)XTJ-234；サンプルD

ShearwaterPolymers社製の分子量5000のメキシポリオキシエチレンアミン。最後に、ベータナフタレンスルホネート-ホルムアルデヒド縮合物(BNS)を比較として試験した。使用された分散剤の具体的なレベルは表1に掲げられる。用いたセメントに対する水の比は0. 35であった。分散剤と水を、ポルトランドタイプIセメント500gへ手で混合し、均一のコンシステンシーまで混合した。ペーストを次いで1分間700rpmで機械的に混合した。試験の結果を表1に示す。

【表1】

表 1

サンプル	用量 (セメント の%)	ペースト塊 流量 (g/sec)	ペースト 広がり径 (cm)
A	0.2	109	12.6
B	0.2	66	11.0
C	0.2	59	10.7
D	0.2	53	10.6
BNS	0.2	17	0

本発明のオリゴマー分散剤の“C”部分の分子量は、ペースト塊流量およびペースト広がり径に影響しなかった。従来技術のBNS分散剤に比べて、性能は改善された。

【0045】例2 A部分に付いたC部分の数と性能との間の関係を試験した。A部分には、1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸がこの例のすべてのサンプルに使用された。C部分には、メキシポリオキシアルキレンアミンのHuntsman社製の分子量1000のJEFFAMINE(登録商標)M-1000(XTJ-506)が使用された。サンプルのC部分に対するA部分のモル比は: サンプルA 1:1(一般式i, A_x-C に対応; 例1と同じサンプル); サンプルE 1:1.25、およびサンプルF 1:1.75(EおよびFは一般式iii, $C-A_x-C$ に対応する)であった。従来技術の比較例は例1と同じであった。サンプルを例1に前記したように製造した。試験の結果を表2に示す。

【表2】

表 2

サンプル	用量 (セメント の%)	ペースト塊 流量 (g/sec)	ペースト 広がり径 (cm)
A	0.2	109	12.6
E	0.2	61	10.8
F	0.2	13	0
BNS	0.2	17	0

表2に示されるように、より多くのC部分がA部分に付くにつれ、分散剤としての効果は減少する。より多くのC部分が加えられるにつれ、分散されるべき粒子へ吸着する官能基がより少ない。アンカーグループの結合力は好ましくは、最適性能に対するC部分のサイズおよび数にバランスしている。

【0046】例3 分散性に対するA部分の構造の関係をより高いセメントに対する水の比で試験した。サンプルA、B、C、DおよびFを上記のように製造した。サンプルGを、A部分として2-カルボキシエチルホスホネート、C部分としてメキシポリオキシアルキレンアミンのHuntsman社製の分子量1000のJEFFAMINE(登録商標)M-1000(XTJ-506)を用いて製造した。また、サンプルを分散剤の無いプレーンペーストと比較し、リグノスルホン酸カルシウム分散剤を含むサンプルを比較と

して試験した。この例におけるセメントに対する水の比は0.42であった。混合操作は、サンプルGを除いて各サンプルを5分間置き、次いで1分間700rpmで機械的に再混合する以外は例1と同じであった。サンプルGを例1のように混合した。試験の結果を表3に示す。

【表3】

表 3

サンプル	用量 (セメント の%)	始発ペースト 塊流量 (g/sec)	最終ペースト 塊流量 (g/sec)	始発 広がり径 (cm)	最終 広がり径 (cm)
プレーン	---	60	29	9.7	7.8
A	0.1	128	101	13.0	12.2
F	0.1	116	73	12.1	11.4
B	0.1	133	90	13.0	12.3
C	0.1	121	91	12.6	11.2
D	0.1	122	79	12.6	11.2
G	0.2	75	51	10.9	10.4
リグノスル ホン酸Ca	0.19	86	44	11.0	9.6
BNS	0.1	80	33	10.5	8.6

表3の結果は、プレーンサンプルとリグノスルホネートサンプルは約20分で流量の約半分を失っていることを示す。BNSは始発流量の半分以上失っている。しかし、本発明の分散剤は同じ時間で始発流量の半分よりも少しを失う。本発明の分散剤は、リグノスルホネートよりもより少ない用量でよりよく働き、BNSより同じ用量でよりよく働く。

【0047】例4 セメントペーストの始発凝結時間に対するC部分分子量によって影響される分散剤構造の関係を試験した。試験された分散剤は前の例のものであった。セメントに対する水の比は0.35であった。すべての分散剤をセメントの0.2重量%で加えた。混合は例1に上記されたものと同じであった。始発凝結時間を、各製造ペースト300gを用いForm+Test自動凝結時間装置を使用して試験した。試験の結果を下の表4に載せる。

【表4】

表 4

サンプル	C部分のMW	始発凝結時間 (時間)
A	1000	12.1
B	2000	10.2
C	3000	7.5
D	5000	6.1
リグノスルホン酸 Ca	N/A	6.5
BNS	N/A	4.9

N/A = 不適応

表4は、C部分の分子量が増すにつれ、始発凝結時間は減少することを示す。

【0048】例4A セメントペーストの始発凝結時間に対する分散剤構造のA部分へ付いたC部分の

数の関係を試験した。分散剤は前の例のものであった。セメントに対する水の比は0.35であった。すべての分散剤をセメントの0.2重量%で加えた。混合は上記例1と同じであった。始発凝結時間を、各製造ペースト300gを用いForm+Test自動凝結時間装置を使用して試験した。試験の結果を下の表4Aに載せる。

【表5】

表 4 A

サンプル	C部分に対する A部のモル比	始発凝結時間 (時間)
A	1:1	12.1
E	1:1.25	10.2
F	1:1.75	7.0
リグノスルホン酸 Ca	N/A	6.5
BNS	N/A	4.9

N/A = 不適応

表4Aの結果は、より多くのC部分がA部分へ付くにつれ、始発凝結時間は減少することを示す。
【0049】例5 セメントペーストの流動性に対するA部分機能の関係を試験した。セメントに対する水の比は0.35であった。ペーストサンプルの製造は上記例3と同じであった。サンプルのC部分は、サンプル2-6について、メキシポリオキシアルキレンアミンのHuntsman社製の分子量1000のJEFFAMINE(登録商標)M-1000(XTJ-506)、そしてサンプル1についてUnion Carbide社製の分子量2000のメキシポリオキシエチレングリコールであった。

【表6】

表 5

サンプル	出発A部分	C部に付いた 後のA部の 官能基	C部分 MW	A部分 の数	用量 (セメント の%)	ペースト 塊流量 (g/sec)	ペースト 広がり径 (cm)
1	無水コハク酸	1-COOH	2000	1	0.2	0	0
2	2-カルボキシ エチルホスホン酸	1-PO ₃ H ₂	1000	1	0.3	7.9	0
3	クエン酸	2-COOH 1-OH	1000	1	0.3	14	0
4	1, 2, 3, 4, 5, 6- シクロヘキサ ンヘキサカル ボン酸	5-COOH	1000	1	0.2	109	12.6
5	メリト酸	5-COOH	1000	1	0.2	72	10.0
6	グルコン酸	5-OH	1000	1	0.2	62	12.7

A部分への活性官能基の全部の数が分散剤の性能に影響する。活性官能基の全部の数が増加するにつれ、分散性能は増加する。

【0050】例6 A部分が従来技術の分散剤およびプレーンセメントペーストの対照に対する性能を比較するために変えられた。試験されたA部分を下表6に載せる。C部分は、メキシポリオキシアルキレンアミンのHuntsman社製の分子量3000のJEFFAMINE(登録商標) XTJ-234であった。対照分散剤は、ポリエーテル基側鎖を有するポリマーカルボキシレート骨格であった。セメントに対する水の比は0.35であった。混合操作は例1におけると同じであった。結果を下表6に載せる。

【表7】

表 6

サンプル	用量 (セメント の%)	始発ペースト 塊流量 (g/sec)	最終ペースト 塊流量 (g/sec)	始発 広がり径 (cm)	最終 広がり径 (cm)
プレーン	—	0	0	0	0
“A” として グルコネート	0.2	66	53	14	14
“A” として グルコヘプ トネート	0.15	95	85	19.5	19.5
“A” として グルコヘプ トネート	0.1	71	58	14.7	14.5
リグノスル ホン酸Ca	0.3	5.6	0	0	0
BNS	0.3	81	25	10.7	7.3
対照：ポリカ ルボキシレート	0.1	110	73	16.7	16.0

表6の結果は、リグノスルホン酸カルシウムおよびBNS分散剤に比べてオリゴマー分散剤による改善された分散剤性能、そしてポリマーカルボキシレート／ポリエーテル分散剤に対して同等の性能を示す。又、A部分としてのグルコヘプトネート(6個のヒドロキシル基を有する)は、A部分としてのグルコネート(5個のヒドロキシル基を有する)よりもよく働く。

【0051】例7 本発明に記載のいくつかの分散剤を、プレーンサンプルおよびコンクリート処方物中のリグノスルホン酸カルシウムと比較した。A部分は、グルコン酸塩又はグルコヘプトネートであった。C部分は、メトキシポリオキシアルキレンアミンであって、Huntsman社製の分子量2000のJEFFAMINE(登録商標)M-2070(XTJ-508) 又はHuntsman社製の分子量3000のJEFFAMINE(登録商標)XTJ-234のいずれかであった。プレーン混合は、ポルトランドセメント12.1kg、碎石37.8kg、砂24.9kg、およびセメントに対する水比0.55となるよう水6.65kgからなった。分散剤の量を下表7に載せる。すべての混合に対して一定のコンクリート容量を維持するように分散剤による減水要求を補償するために混合を砂と石で調整した。分散された混合は、表7における減水%によって示されるようにより少ない水を含有した。コンクリートミキサーは、配合水の一部を乗せていた。分散剤、石、セメントおよび砂をミキサーに加えた。ミキサーはスタートし、残りの水を加えた。混合物は、約19rpmのドラム回転速度で5分混合された。注：混合3-6は、分散剤の0.75重量%で加えられたAir Products製SURFYNOL(登録商標)DF-75として販売される非シリコン商標混合物である消泡剤を含有した。

【表8】

表 7

サンプル	用量 (%)	減水 (%)	スラ ンプ (in)	空気量 %	始発 凝結時間	圧縮強度 (Mpa)		
						1 日	11 日	28 日
プレーン	--	--	7.5	0.8	5:08	1360	4200	4980
リグノスルホン 酸カルシウム	0.2	8	7.75	1.4	6:51	1770	5550	6420
グルコネート/ XTJ-508	0.2	10.4	7.75	4.4	7:01	1770	4970	5880
グルコネート/ XTJ-234	0.2	10	7.5	2.1	6:17	1930	5030	6300
グルコヘプト ネート/ XTJ-234	0.2	15.1	8	1.5	6:17	2600	6510	7410
グルコヘプト ネート/XTJ-508	0.2	16.8	8.25	1.6	6:48	2490	6800	7750

オリゴマー分散剤は、同用量でリグノスルホネート分散剤よりも大きい減水を与える。よりよい性能のオリゴマー分散剤は、より大きい減水により遅延せず、且つより高いコンクリート圧縮強度を与えた。グルコヘプトネートアンカーはグルコネートアンカーよりもよく働く。

【0052】例8 コンクリートバッチが、本発明に記載の分散剤をBNSおよびポリカルボキシレート分散剤と比較するために製造された。本発明の分散剤は、A部分としてグルコヘプトネート分子、そしてC部分としてメキシポリオキシアルキレンアミン、即ちHuntsman社製の分子量2000(2K)のJEFFAMINE(登録商標)M-2070(XTJ-508) 又はHuntsman社製の分子量3000(3K)のJEFFAMINE(登録商標) XTJ-234を使用した。対照分散剤は、ポリエーテル基側鎖を有するポリマーカルボキシレート骨格であった。混合は、ポルトランドセメント20.5kg、砕石61kg、砂46kg、およびセメントに対する水比0.46となるよう水9.03kgからなった。分散剤の量を下表8に載せる。コンクリートミキサーは、配合水の一部分を乗せていた。分散剤、石、セメントおよび砂をミキサーに加えた。ミキサーはスタートし、残りの水を加えた。混合物は、約19rpmのドラム回転速度で5分混合された。スランプおよび空気量を始めに測定した。各サンプル時間の1分前まで、ミキサー速度を約4rpmに減じた。サンプル採集前1分で、ミキサー速度を約19rpmに増した。注: BNS混合を除く全ての混合は、分散剤の0.75重量%で加えられたAir Products製SURFYNOL(登録商標)DF-75として販売される非シリコン商標混合物である消泡剤を含有した。

【表9】

表 8

サンプル	用量 セメント%	空気量 %			スランプ (mm)			凝結時間 (時間)
		始発	45 分	65 分	始発	45 分	65 分	
Glucoc.3k	0.2	1.4	1.9	2	230	170	115	6
BNS	0.4	2.2	1.7		215	70		5
ポリカルボ キシレート	0.14	1.7	1.8	2.1	205	120	120	5
ポリカルボ キシレート	0.16	1.1	2	2.1	230	180	165	5.75

表8の結果は、本発明の分散剤がBNSに比べて改善されたスランプ保持を有し、且つ改善されたスランプ保持性を与える対照ポリカルボキシレートと同等に働くことを示す。

【0053】例9 合成例4で製造されたアルコキシシラン分散剤を、セメント混合物中のポリカルボキシレート分散剤と組み合わせて試験した。ポリカルボキシレート分散剤はポリエーテル基側鎖を有するポリマーカルボキシレート骨格であった。セメント処方物を例8に記載したように製造した。両サンプルは、分散剤の0.75重量%で加えられたAir Products製SURFYNOL(登録商標)DF-75として販売される非シリコン商標混合物である消泡剤を含有した。結果を表9に報告する。

【表10】

表 9

サンプル	用量 (セメント %)	空気量 %			スランプ (mm)			凝結 時間	圧縮強度 (psi)	
		始発	65 分	125 分	始発	65 分	125 分		1 日	7- 日
ポリカルボキシレート	0.16	2.4	3.4	2.5	230	205	110	6.1	2660	5400
ポリカルボキシレート	0.12/	1.9	2.4	2.7	230	220	175	6.4	2690	5830
アルコキシシラン	0.10									

アルコキシシラン分散剤は、凝結時間を増さずに、且つ始発材齢コンクリート圧縮強度を減じないでコンクリートスランプ保持を改善した。

【0054】例10 合成例4で製造されたアルコキシシラン分散剤を、セメントペースト中の他のオリゴマー分散剤と組み合わせて試験した。セメントペーストを、セメントに対する水の比0.35で例1に記載されたように製造した。他のオリゴマー分散剤は、A部分としてグルコヘプトン酸塩そしてC部分(他方)としてHuntsman社製の分子量2000のJEFFAMINE(登録商標)M-2070(XTJ-508)を有した。アルコキシシラン“ブロックされた”又は潜在的分散剤を下表10に記載された用量で加えた。

【表11】

表 1 0

分散剤	用量 (セメント %)	ペースト塊流量 (g/sec)				ペースト広がり径 (cm)			
		始発	60 分	120 分	180 分	始発	60 分	120 分	180 分
他	0.1	44	35	24	10	12.2	12.0	9.9	8.6
他/アルコキシシラン	0.1	60	69	66	54	15.0	17.7	16.9	16.0
他/アルコキシシラン	0.1								
他/アルコキシシラン	0.1	72	84	84	79	17.4	21.5	21.6	22.3
他/アルコキシシラン	0.2								

【0055】表10の結果は、アルコキシシラン分散剤が他のオリゴマー分散剤と組み合わせられて使用されたとき分散状態の持続を有意に増すことを示す。アルコキシシラン分散剤の効果は、用量に関係し、そしてそれは増加する用量とともに増す。従って、本発明は、セメント粒子を分散するオリゴマー分散剤を提供することを示しており、ベータナフタレンスルホネート、スルホン化メラミンホルムアルデヒド縮合物、又はリグノスルホン酸カルシウム等の伝統的な分散剤よりも数倍有効な材料を提供し且つ全範囲(タイプAからタイプF)の減水能を提供する該分散剤が分散される粒子に吸着する。

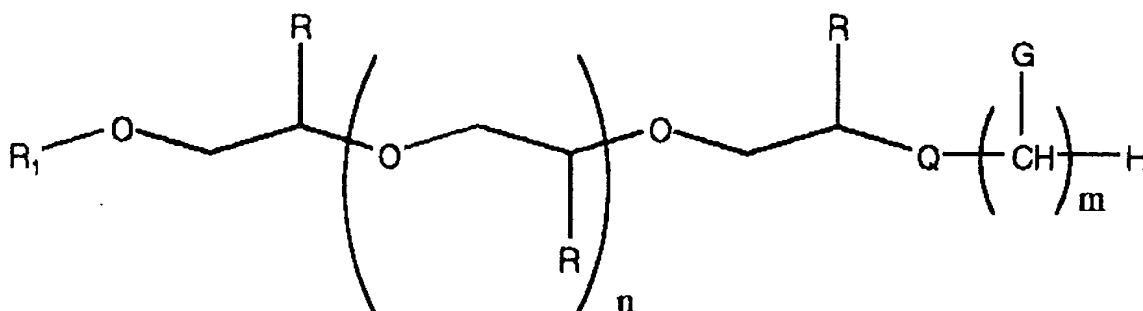
【0056】本発明はまた、成分A、任意に成分B、および成分Cの反応生成物である分子を含む新規なオリゴマー分散剤であって;上により十分記載されたように、各成分Aが独立して、セメント粒子に吸着する非ポリマー機能部分であり、且つホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイト、スルフェート、スルホネート、スルフィネート、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルトリアシルオキシシラン、アルキルトリアリールオキシシラン、ボレート、ボロネート、ボロキシシ、ホスホルアミド、アミン、アミド、4級アンモニウム基、カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコール、炭水化物、糖のリン酸エステル、糖のホウ酸エステル、糖の硫酸エステル、前記部分のいずれかの塩、およびそれらの混合物からなるグループから選択される第1成分から誘導される少なくとも1つの残基を含み;成分Bは任意の部分であり、存在する場合には、各成分Bは独立して、成分A部分と成分C部分の間に配置される非ポリマー部分であり、且つ直鎖飽和炭化水素、直鎖不飽和炭化水素、飽和分枝炭化水素、不飽和分枝炭化水素、脂環式炭化水素、アリール、リン酸エステル、窒素含有化合物およびそれらの混合物からなるグループから選択される第2成分から誘導され;および成分Cは、セメント粒子に実質的に吸着しない直鎖又は分枝の水溶性の非イオン性

ポリマーである少なくとも1つの部分であり、且つポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレングリコール)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレングリコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択され；もしA部分が、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイトの残基を含んでいれば、分子は以下の少なくとも1つによって特徴づけられ、即ち A) 分子は、(i) A_x-C 、(ii) A_x-C-A_x 、(iii) $C-A_x-C$ 、(iv) $(C)_z-B-A_x-B-(C)_z$ 、(v) $(A_x)_y-B-C-B-(A_x)_y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し；B) ใด かなるA部分についても、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート又はヒポホスファイト、又はそれらの塩からなるグループから選択される1以上の残基があつて；C) 分子が、B部分およびA部分がアルキレンアミン結合で互いに結合していないとして、 $(A_x)_y-B-(C)_z$ の構造を有し；D) C部分は、ポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(オキシアルキレンジアミン)、モノアルコキシポリ(オキシアルキレンアミン)、モノアリールオキシポリ(オキシアルキレンアミン)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(メチルビニルエーテル)、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(アクリルアミド)、ポリオキサゾール、およびそれらの混合物からなるグループから選択される；式中、 x は1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、 y は1から3の整数であり且つA部分の数を表わし、および z は1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす；である前記分散剤を含む。

【0057】好ましくは分子が、(i) $AX-C$ 、(ii) $AX-C-AX$ 、(iii) $C-AX-C$ (iv) $(AX)_Y-B-(C)_Z$ (v) $(C)_Z-B-AX-B-(C)_Z$ (vi) $(AX)_Y-B-C-B-(AX)_Y$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される構造を有し、式中、 x は1から3の整数であり且つ独立したA部分の数を表わし、 y は1から3の整数であり且つA部分の数を表わし、および z は1から3の整数であり且つ独立したC部分の数を表わす。

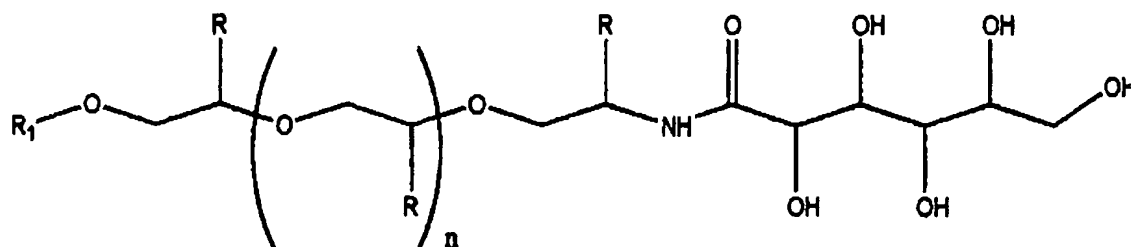
【0058】好ましくは分子が、以下の構造のいずれかに1つによって表わされる；

【化10】



式中、 R_1 は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ (好ましくは $C_1 \sim C_6$) アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり Qは、カルボン酸エステル又はアミドの少なくとも1つであり Gは、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ヒポホスファイトの少なくとも1つであり $n=10 \sim 500$ $m=5 \sim 7$

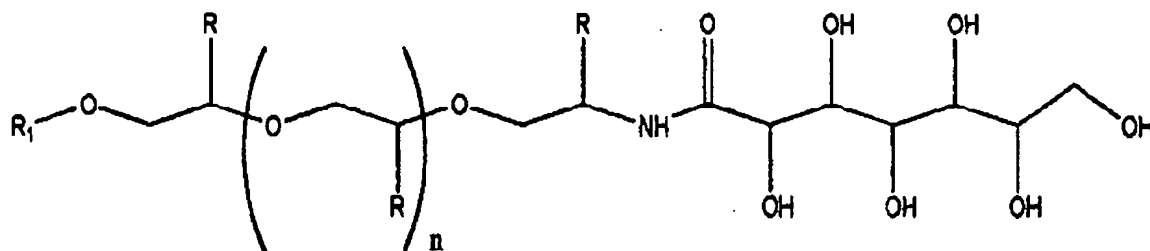
【化11】



式中、 R_1 は、H、 $C_1 \sim C_{18}$ (好ましくは $C_1 \sim C_6$) アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少な

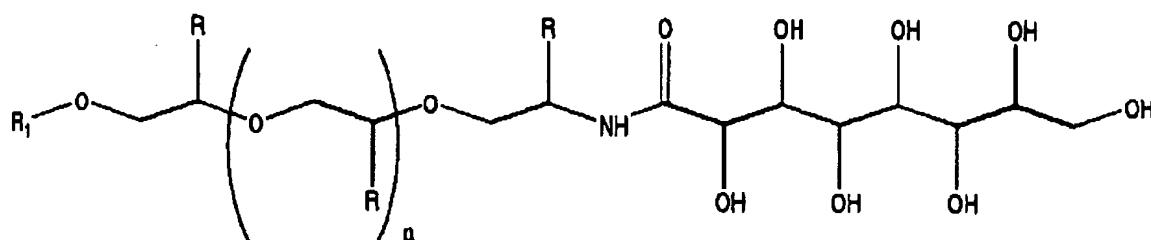
くとも1つであり $n=10\sim500$

【化12】



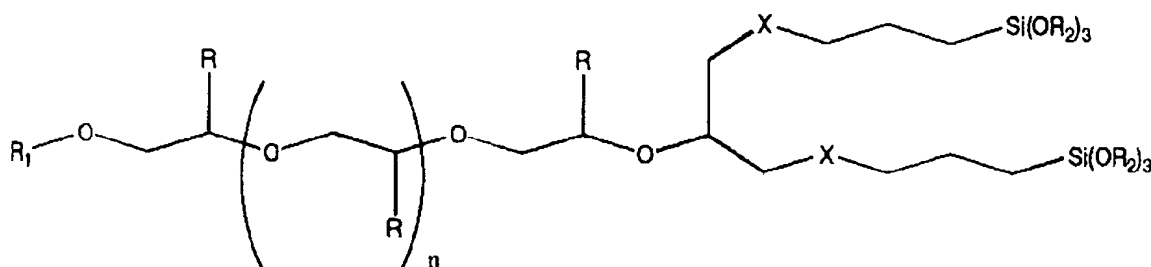
式中、 R_1 は、H、 $C_1\sim C_{18}$ (好ましくは $C_1\sim C_6$)アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり $n=10\sim500$

【化13】



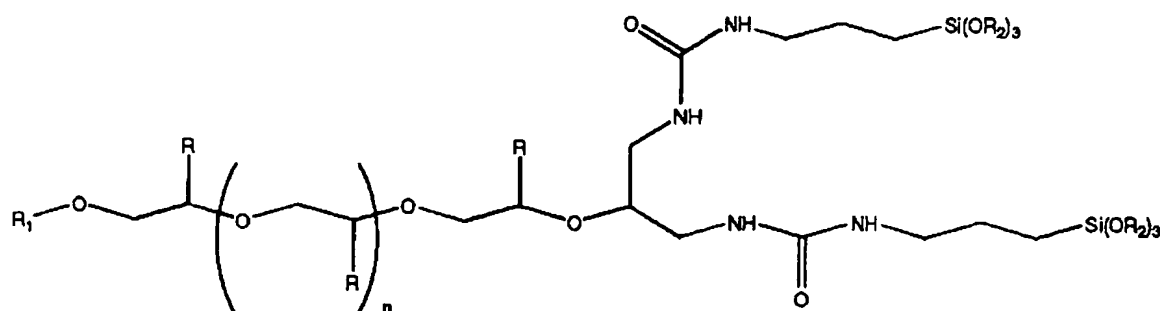
式中、 R_1 は、H、 $C_1\sim C_{18}$ (好ましくは $C_1\sim C_6$)アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり $n=10\sim500$

【化14】



式中、 R_1 は、H、 $C_1\sim C_{18}$ (好ましくは $C_1\sim C_6$)アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり 各Xは独立して、尿素、カルボン酸エステル又はアミドの少なくとも1つであり R_2 は、 C_1 から C_6 アルキルであり $n=10\sim500$; および

【化15】



式中、R1は、H、C1～C18(好ましくはC1～C6)アルキル、フェニル、ベンジル 又はアルキルスルホネート基の少なくとも1つであり 各Rは独立して、H、メチル、エチル、プロピル又はスチレンの少なくとも1つであり R2は、C1からC6アルキルであり n=10～500。

【0059】当然、そのような分子の1以上が使用できる。本発明が、上記の具体的な態様に限定されるものではなく、特許請求項によって定義される変更、修正および均等の態様を含むことは理解されるものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/EP 00/06356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/32 C04B24/32 //C04B103:40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 879 445 A (GUICQUERO JEAN-PIERRE ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) claims 1,20 example 3	1-3,7, 10,11
X	EP 0 271 435 A (GRACE W R & CO) 15 June 1988 (1988-06-15) claim 1; example 1	1,3,7,10
E	WO 00 44487 A (JACHIMOWICZ FELEK ;CHUN BYONG WA (US); CLARK GINEVRA (US); WESTGAT) 3 August 2000 (2000-08-03) example 1 page 9, line 1 - line 25	1-3,7, 10-12

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2000

Date of mailing of the international search report

08.12.2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplatz 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3010

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/06356

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 803 521 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 29 October 1997 (1997-10-29) claim 19 examples A1-A5, B1, B2	1, 3, 7, 10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 18, May 1985 (1985-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 153885s, SANYO CHEM: "Agents for white-spot prevention on cement products " page 288; XP002152288 abstract & JP 59 164660 A (SANYO CHEM. IND.) 17 September 1984 (1984-09-17)	1-3, 7, 10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 58, 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 93900y, YAMAMOTO ET AL: "Cement additive " page 93907; XP002152289 abstract & JP 07 776327 A (TAKEMOTO OIL AND FAT CO.) 27 June 1977 (1977-06-27)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 00/06356

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-12(in part)
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1-12(in part)

Present claims 1-12, relate to an extremely large number of possible compounds. Support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the compounds claimed. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be supported and disclosed, namely to the polyether derivatives described by the present examples and their use in cementitious dispersions.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/06356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5879445 A	09-03-1999	FR 2696736 A	15-04-1994
		AT 154576 T	15-07-1997
		AU 677610 B	01-05-1997
		AU 5179393 A	09-05-1994
		BR 9307228 A	25-05-1999
		CA 2146863 A	28-04-1994
		DE 69311731 D	24-07-1997
		DE 69311731 T	08-01-1998
		DK 663892 T	26-01-1998
		EP 0663892 A	26-07-1995
		ES 2103495 T	16-09-1997
		NO 9408913 A	28-04-1994
		GR 3024719 T	31-12-1997
		JP 8505082 T	04-06-1996
		NO 951361 A	06-04-1995
EP 0271435 A	15-06-1988	US 4960465 A	02-10-1990
		US 4814014 A	21-03-1989
		AT 102904 T	15-04-1994
		CA 1277999 A	18-12-1990
		DE 3789364 D	21-04-1994
		DE 3789364 T	23-06-1994
		DK 643687 A	10-06-1988
		ES 2050120 T	16-05-1994
		NO 875123 A	10-06-1988
WO 0044487 A	03-08-2000	NONE	
EP 0803521 A	29-10-1997	DE 69700973 D	27-01-2000
		DE 69700973 T	18-05-2000
		JP 10053648 A	24-02-1998
		US 5856288 A	05-01-1999
JP 59164660 A	17-09-1984	NONE	
JP 7776327 A		NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (July 1992)